

# **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

**(11)Publication number : 2002-226321**

**(43)Date of publication of application : 14.08.2002**

**(51)Int.Cl. A61K 7/00**

**A61K 7/02**

**A61K 7/027**

**A61K 7/031**

**C08G 77/442**

**(21)Application number : 2001-368771 (71)Applicant : KAO CORP**

(22) Date of filing : 30.06.1995 (72) Inventor : IMAI TAKEO

SHIBATA MASAFUMI

SUGASAWA HIROTAKE

YODA KEIKO

NAKAMURA GENICHI

ITO KOJI

---

(30) Priority

Priority number : 06150838 Priority date : 01.07.1994 Priority country : JP

---

(54) COSMETIC CONTAINING SILICONE OIL-SOLIDIFYING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a

cosmetic which contains a silicone

(1) oil-solidifying agent capable of well gelling a

silicone oil, and has a good make-up

performance and good stability.

SOLUTION: This cosmetic comprises a

silicone oil-solidifying agent containing a

both terminal-modified organopolysiloxane represented by formula (1) [R1 to R4

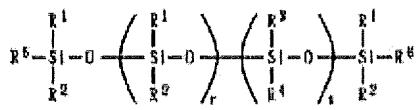
are each identically or differently a 1 to 6C alkyl, phenyl or naphthyl; R5 and R6

are each identically or differently a 16 to 600C linear or branched saturated

hydrocarbon group; (r) and (s) are each a number of  $\geq 0$ ], and a silicone oil which

is liquid at the ordinary temperature. The silicone oil-solidifying agent can form a

thixotropic gel.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-226321

(P2002-226321A)

(43)公開日 平成14年8月14日(2002.8.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

A 61 K 7/00

識別記号

F I

テマコト<sup>\*</sup>(参考)

A 61 K 7/00

J 4 C 0 8 3

7/02

7/02

R 4 J 0 3 5

7/027

7/027

N

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-368771(P2001-368771)

(62)分割の表示

特願平7-165208の分割

(22)出願日

平成7年6月30日(1995.6.30)

(31)優先権主張番号 特願平6-150838

(32)優先日 平成6年7月1日(1994.7.1)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 今井 健雄

千葉県松戸市緑ヶ丘2-356

(72)発明者 柴田 雅史

千葉県佐倉市中志津1-26-11

(72)発明者 菅沢 浩毅

千葉県船橋市古作3-1-15-209

(72)発明者 依田 恵子

東京都北区田端4-1-3-501

(74)代理人 100068700

弁理士 有賀 三幸 (外3名)

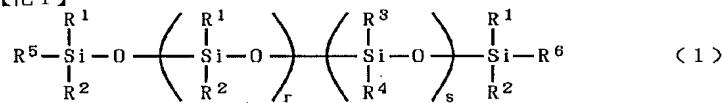
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコーン油固化剤を含有する化粧料

(57)【要約】

【構成】 式(1) ;

【化1】



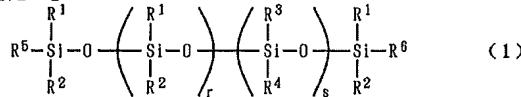
(R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は同一でも異なっていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基、フェニル基又はナフチル基を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は同一でも異なっていてもよいC<sub>16</sub>～C<sub>600</sub>の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基を示し、r及びsは0以上の数を示す)で表される両末端変性オルガノポリシロキサンを含有するシリコーン油固化剤、及びこれと常温で液状のシリコーン油を含有する化粧料。

【効果】 本発明のシリコーン油固化剤は、チキソトロピックなゲルを形成することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキルリチウム及び三級ジアミンを含む溶媒中にエチレンを導入してリビングアニオン重合を行い、得られるリビングポリエチレンに環状シロキサンを反応させ、更に環状シロキサン、末端に水酸基を有する鎖状シロキサン又はこれらの混合物を触媒存在下、重合することにより製造される次の一般式(1)；

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は同一でも異なっていてもよい炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はナフチル基を示し、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は同一でも異なっていてもよい平均炭素数27～300の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基を示し、r及びsは0以上の数を示す)で表される両末端変性オルガノポリシロキサンを含有することを特徴とするシリコーン油固化剤0.1～50重量%、及び常温で液状のシリコーン油1～99重量%を含有する化粧料。

【請求項2】 一般式(1)において、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>が平均炭素数40～300の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基である請求項1記載の化粧料。

【請求項3】 一般式(1)において、r及びsが100～3000の数である請求項1又は2記載の化粧料。

【請求項4】 油性固形である請求項1ないし3のいずれか1項記載の化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコーン油を良好にゲル化させることができるシリコーン油固化剤を含有し、化粧性能及び安定性も良好な化粧料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、シリコーン油は主鎖の結合エネルギーが高く、耐熱性、耐酸性、耐候性等に優れることや、表面張力が低く離型性、潤滑性、撥水性等を有することが知られている。また、分子間力が小さいため、主鎖が柔軟であり、ガス透過性が高く、更に生理的に不活性なため低毒性、低刺激性といった特徴をも有する。このようなことから、電器、電子、自動車、機械、医療、化粧品、繊維、紙、パルプ、建材等の広い分野において、各種シリコーン油が使用されている。特に、化粧料の分野においては、べたつき感がなく安全性も高いジメチルポリシロキサンや環状シリコーン等のシリコーン油が、頭髪の仕上げ剤や各種化粧料の油分として汎用されている。

【0003】 このようにシリコーン油は、工業用等、種々の用途に汎用されているにもかかわらず、未だシリコーン油の粘度を調整する剤は存在しない。このため、シリコーン油を多量に含有する場合には、一般に粘度のコ

ントロールに制約が生じ、その上、安定性に劣ったり、使用性が悪い等、多くの問題を抱えている。

【0004】 そこで、このような問題を解決するものとして、シリコーン油をゲル化させ、その特性を生かして香粧品や化粧料基剤に適用したものが提案されている（例えば、特開昭63-152308号公報、特開平1-190757号公報、同1-207354号公報）。これらはシリコーン油には不溶であるがシリコーン油中で膨潤するオルガノポリシロキサンをゲル化剤として用いているが、これらにおいて生成したゲルは、安定性は良いもののチキソトロピックなレオロジー特性が欠けているという問題がある。このチキソトロピックなレオロジー特性は、例えば、化粧料の使用時における「のび」等の使用性や使用感を向上させるために重要なものである。

【0005】 また、シリコーン油は香粧品や化粧料用油剤として汎用され、重要であるにもかかわらず、化粧料、特に油性固形化粧料に配合する場合には多くの問題点があった。すなわち、シリコーン油は他の化粧料用油剤との相溶性が悪いため、均一に溶解したり、シリコーン油をベースとした安定な製品の調製が困難であり、化粧料中からシリコーン油が容易にしみ出し、分離が起こってしまうという欠点がある。また、未だシリコーン油の粘度を調整する剤が存在しないため、シリコーン油を多量に含有する化粧料は一般に粘度が低く、安定性に劣ったり、使用時に液だれが生じる等、多くの問題を抱えている。更に、シリコーン油を油剤として使用する場合には、比重差がある物質を組成中に経時で安定に分散させることが困難であるという欠点も存在する。

【0006】 また、長鎖アルキル基を有するポリシロキサンは、置換基としてメチル基のみを有するポリジメチルシロキサンに比べ、潤滑性、炭化水素材料との混和性に優れているため、化粧品原料、離型剤、潤滑剤など広範囲にわたって利用されている。

【0007】 例えば、アルキルメチルポリシロキサンを有効成分とする乾燥皮膚の処置方法が提案されている（米国特許5,232,693号）。しかし、これは皮膚のひび割れ等の治療剤としてのみ用いているもので、シリコーン油の固化剤や、それを用いた化粧料についての記載はまったくない。

【0008】 このように、シリコーン油自体をゲル化させ、粘度を調整できる剤は見出されておらず、特に化粧料等の分野からそのような剤の開発が切望されていた。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は、チキソトロピックなレオロジー特性を付与し、シリコーン油をゲル化させることができるシリコーン油固化剤を含有し、持続性、使用感等に優れ、安定性も良好な化粧料を提供することを目的とする。

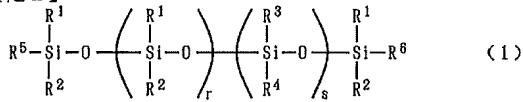
## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するために鋭意研究の結果、両末端に長鎖飽和炭化水素基を導入したオルガノポリシロキサンを用いれば、チキソトロピックなレオロジー特性を付与することができ、シリコーン油の特性を活かしたままゲル化できるシリコーン油固化剤が得られること、更にこのシリコーン油固化剤が化粧料に適用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、アルキルリチウム及び三級ジアミンを含む溶媒中にエチレンを導入してリビングアニオン重合を行い、得られるリビングポリエチレンに環状シロキサンを反応させ、更に環状シロキサン、末端に水酸基を有する鎖状シロキサン又はこれらの混合物を触媒存在下、重合することにより製造される次の一般式(1)；

【0012】

【化2】



【0013】(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一でも異なっていてもよい炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はナフチル基を示し、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は同一でも異なっていてもよい平均炭素数2.7～3.0の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基を示し、 $r$ 及び $s$ は0以上の数を示す)で表される両末端変性オルガノポリシロキサンを含有することを特徴とするシリコーン油固化剤0.1～5.0重量%、及び常温で液状のシリコーン油1～9.9重量%を含有する化粧料を提供するものである。

【0014】また、本発明は、前記シリコーン油固化剤0.1～5.0重量%及び常温で液状のシリコーン油1～9.9重量%を含有することを特徴とする油性固形化粧料を提供するものである。

【0015】上記一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ で示されるもののうち、炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等を挙げることができる。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ としては、特にメチル基、エチル基、フェニル基が好ましい。これらの $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、繰り返し単位ごとに同一でも異なっていてもよい。

【0016】また、一般式(1)中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ で示される直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基は、その平均炭素数が1.6～3.0のものであるが、2.7～3.0が好ましく、4.0～3.0が更に好ましい。この平均炭素数が1.6未満の場合はオイル状となり、炭化水素系原料との相溶性が低下する。また、6.0を超える場合はシリコーン油との熱時の溶解性が悪く、ゲル化させることができない。また、耐熱性等シリコーン特有の性質が失われ

る。このような飽和炭化水素基のうち分岐鎖のものとしては、飽和炭化水素基の末端炭素原子から数えて5番目までの炭素原子に炭素数1～5の短鎖の分岐を有するものを挙げることができる。この場合の短鎖の分岐としては、2-メチル基、3-メチル基、2,2-ジメチル基等を挙げることができる。このような短鎖の分岐を有する場合、飽和炭化水素基の鎖長が短い場合には、他の物性にはなんら影響を与えることなく、式(1)で表される両末端変性オルガノポリシロキサンの融点を低下させることができる。

【0017】上記一般式(1)中、 $r$ 及び $s$ はいずれも0以上の数であるが、いずれも1.0～3.0の数が好ましく、2.0～2.0の数が更に好ましい。この範囲内であると、長鎖アルキル基の効果がより発揮され、潤滑性や閉塞性に、更に混和性も良好である。

【0018】このような一般式(1)で表される両末端変性オルガノポリシロキサンにおいては、両末端の飽和炭化水素基部分の合計とオルガノポリシロキサン部分との重量比が8.0:2.0～1:9.9となるものが好ましく、特に6.0:4.0～5:9.5となるものが、固化力及び安定性に優れるので好ましい。

【0019】一般式(1)で表される両末端変性オルガノポリシロキサンの製造方法は、エチレンのリビング重合の後に得られるリビングポリエチレンに環状シロキサンを反応させ、更に環状シロキサン、末端に水酸基を有する鎖状シロキサン又はこれらの混合物を触媒存在下、重合することにより、製造することができる。以下、この製造方法について説明する。

【0020】まず、第1段階として、アルキルリチウム及び三級ジアミンを含む溶媒中にエチレンを導入してリビングアニオン重合を行い、リビングポリエチレンを得る。

【0021】アルキルリチウムとしては、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキルリチウムが好ましく、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム等を挙げることができる。また、三級ジアミンとしては、窒素原子間の炭素数が2又は3個のものが好ましく、2個のものが更に好ましく、テトラメチルエチレンジアミン、ジビペリジノエタン、ジピロリジノエタン、スバルテイン等を挙げることができる。これらの三級ジアミンは、アルキルリチウムに対して0.1～1.0当量用いるのが好ましい。0.1等量未満の場合は重合速度が遅くなり、1.0当量を超える場合はリビング末端が失活し、目的の分子量に達しない場合がある。また、溶媒としては、脂肪族炭化水素溶媒、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等を挙げることができる。

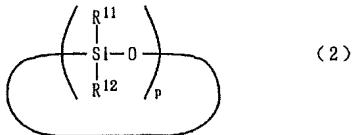
【0022】エチレンの導入圧力としては、特に制限されないが、約1～10.0 kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。導入圧力

が  $1 \text{ kg/cm}^2$  未満の場合は重合反応が遅くなり過ぎ、 $10 \text{ kg/cm}^2$  を超える場合は反応速度が速くなり過ぎ、反応制御が困難になるので好ましくない。重合温度は特に制限されないが、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$  が好ましく、 $20 \sim 80^\circ\text{C}$  が更に好ましい。温度が  $0^\circ\text{C}$  未満の場合は重合反応が遅くなり、生成するリビングポリエチレンが低分子量で沈殿してしまい、 $100^\circ\text{C}$  を超える場合はリビング末端が失活するので好ましくない。重合時間は、重合温度、三級ジアミンの濃度、エチレン導入圧力等により異なるが、一般には  $0 \sim 24$  時間であるのが好ましい。ただし、重合熱を除去できるかぎりにおいて、できるだけ短時間であることがリビング末端の失活を防ぐ点で好ましい。この段階の反応においては、上記した重合条件を適宜設定することにより、生成するポリエチレンの平均分子量を正確に制御することができる。

【0023】次に、第2段階として、第1段階で得たリビングポリエチレンに、式(2)；

【0024】

【化3】



【0025】(式中、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は同一でも異なっていてもよい炭素数  $1 \sim 6$  のアルキル基を示し、 $p$  は  $3 \sim 7$  の整数を示す) で表される環状シロキサンを反応させ、更に必要に応じて酸処理して、片末端シラノール変性ポリエチレンを得る。

【0026】環状シロキサン(2)の使用量は、シロキサンの繰り返し単位(ケイ素原子)のモル量がリビングポリエチレンのモル量以上であれば特に制限されないが、副反応の抑制等を考慮すれば2倍モル以上が好ましい。環状シロキサン(2)は、十分に攪拌しながら速やかに添加する場合には、そのまま又は炭化水素溶液として、リビングポリエチレン溶液に直接添加することができる。ただし、一つのケイ素原子に二つのリビングポリエチレンが反応するような副反応を避けるため、予め炭化水素溶媒に溶解、希釈させておいた環状シロキサンに、リビングポリエチレン溶液を徐々に加えることが好ましい。

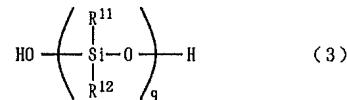
【0027】反応温度は、特に制限されないが、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$  が好ましく、更に好ましくは  $20 \sim 80^\circ\text{C}$  である。温度が  $0^\circ\text{C}$  未満の場合はリビングポリエチレンが沈殿してしまい、 $100^\circ\text{C}$  を超える場合は副反応が生じ易くなるために好ましくない。反応は、前記温度範囲で速やかに進行するため反応時間は数分で十分であるが、生成物が沈殿する場合等は数時間をする場合があるので、一般には  $30 \sim 5$  時間程度である。この段階の反応により生成する片末端シラノール変性ポリエチレン

は、主としてポリエチレン末端にシロキサンユニットを1～4個有するシラノールである。

【0028】次に、第3段階として、第2段階で得た片末端シラノール変性ポリエチレンと、上記式(2)で表される環状シロキサン又は次式(3)；

【0029】

【化4】



【0030】(式中、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は上記と同じ意味を示し、 $q$  は 1 以上の整数、好ましくは  $1 \sim 3000$  の整数を示す) で表される両末端にヒドロキシル基を有するシロキサンと、酸又は塩基触媒の存在下、平衡化重合し、両末端変性オルガノポリシロキサン粗製物を得る。

【0031】片末端シラノール変性ポリエチレンと式(2)又は(3)の化合物の使用量(モル数)は、目的とする両末端変性オルガノポリシロキサンの分子量に応じて適宜決定することができる。また、酸触媒としては、硫酸等の無機酸、メタンスルホン酸等のスルホン酸、イオン交換樹脂等の固体酸等を挙げることができる。塩基触媒としては、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化テトラアルキルアンモニウム、水酸化テトラアルキルアンモニウムと環状シロキサンから調製したシラノレート等を挙げることができる。これらの触媒の使用量は特に制限されず、通常はシロキサンの繰り返し単位に対して  $0.01 \sim 1$  モル%程度で十分である。また、この反応においては、触媒の溶解性及び原料同士の相溶性を上げるために、トルエン等の芳香族炭化水素、オクタン等の脂肪族炭化水素などの溶媒を用いることができる。

【0032】反応温度は、特に制限されないが、 $20 \sim 300^\circ\text{C}$  が好ましく、 $60 \sim 200^\circ\text{C}$  が更に好ましい。 $20^\circ\text{C}$  未満の場合は反応系が不均一になり、 $300^\circ\text{C}$  を超える場合は環状シロキサン等の副生物が生じ易くなるため好ましくない。反応時間は、原料の量、温度等の条件により異なるが、通常は 8 時間～7 日間行う。

【0033】次に、第4段階として、第3段階で得た生成物を中和、脱水し、必要に応じて再沈殿等により精製し、最終的に式(1)で表される両末端変性オルガノポリシロキサンを得ることができる。第三段階までには末端に酸あるいは塩基触媒の残存したポリシロキサンが生成しているため、中和を行い、触媒の残存した末端をすべて中性のシラノールにする。触媒量から算定した塩基、あるいは酸を加えて中性にすればよい。ただし、固体酸を用いたときは濾過により；塩基としてテトラアルキルアンモニウム塩を用いたときには加熱分解処理により、除去することもできる。次に、生成したシラノールを脱水管を取付けた装置によって加熱、脱水を行い、力

40

50

ップリング反応を起こさせ、生成物を得る。脱水反応はポリシロキサンが低分子量であり、粘度が低いときは二トで行なわれるが、粘度が高いときはトルエン等の炭化水素溶媒中で還流させて脱水する。生成物は溶媒を留去することにより得られる。

【0034】本発明のシリコーン油固化剤は、式(1)で表される両末端変性オルガノポリシロキサン単独で構成することができるが、必要に応じて他の成分、例えば、カルナウバワックス、ミツロウ、キャンドリラロウ、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、モンタンロウ、オゾケライト、セレシン、ポリエチレンワックス、フィッシャートロップシワックス、エチレンプロピレンコポリマー等の各種ワックス；12-ヒドロキシステアリン酸、金属石鹼、ショ糖脂肪酸エステル等の油ゲル化剤などを配合することができる。また、本発明のシリコーン油固化剤を用いてシリコーン油を固化する場合の使用量は式(1)で表される両末端変性オルガノポリシロキサンとして、シリコーン油100重量部に対して、1～900重量部が好ましく、5～200重量部が更に好ましい。なお、本発明のシリコーン油固化剤を用いれば、常温で液状の各種シリコーン油を良好に固化することができる。

【0035】本発明の化粧料は、前記のシリコーン油固化剤及び常温で液状のシリコーンを含有するものである。本発明で用いるシリコーン油固化剤は上記の通りであり、その配合量は化粧料において、式(1)で表わされる両末端変性オルガノポリシロキサンとして、0.1～50重量%が好ましく、特に0.5～40重量%、更に3～30重量%であると、より安定で、使用時の伸びが良く、使用感に優れるので好ましい。

【0036】本発明で用いる常温で液状のシリコーン油としては、通常の化粧料に用いられ、使用、運搬、保存時等において液状のシリコーン油であれば特に制限されず、例えばジメチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ジメチルシクロポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルエチルポリシロキサン等を挙げることができる。これらのシリコーン油は単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、全組成中に1～99重量%、特に10～90重量%配合するのが好ましい。

【0037】本発明の化粧料には、本発明の目的を損なわない質的及び量的範囲内で、油剤、ワックス、粉体、顔料、染料、香料、界面活性剤、防腐剤、薬剤、保湿剤、増粘剤、美容成分、水等を配合することができる。

【0038】本発明の化粧料は、通常の方法に従って製造することができ、スティック、ペースト、クリーム、ジェル、液状等のいずれの形態にもすることができる。また、ファンデーション、口紅、頬紅、まゆづみ、アイシャドウ、アイライナー等のメークアップ化粧料等の油

性固形化粧料；乳液、クリーム等の乳化型化粧料；ローション、クレンジングオイル等の液体化粧料などとすることができる。

【0039】ファンデーション、メークアップ化粧料等とする場合には、シリコーン油固化剤及びシリコーン油を含有するゲル化した油性基剤に化粧料用粉体を混合分散させ、これを固化・成型することにより製造される。また、これらの油相を適當な水相とともに乳化して用いることもできる。ここで用いられる粉体としては、化粧品に通常用いられる公知の顔料を用いることができ、例えばタルク、セリサイト、マイカ、カオリン、シリカ、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、セルロースパウダー等の体質顔料；カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、群青、紺青、酸化クロム、有機タル系色素、レーク等の着色剤；雲母チタン、酸化鉄コーテッド雲母等の複合顔料などが挙げられる。また、これらの顔料をシリコーン、高級脂肪酸、高級アルコール、脂肪酸エステル、金属石鹼、アミノ酸、アルキルフオスフェート等により表面処理したもの、あるいは有機又は無機マイクロカプセル中に内包したものも用いることができる。これらの顔料は、1種又は2種以上を組合せて用いることができ、全組成中に0.1～80重量%、特に5～70重量%配合するのが好ましい。

#### 【0040】

【発明の効果】本発明のシリコーン油固化剤は、シリコーン油に配合することにより、シリコーン油にチキソトロピックなレオロジー特性を付与し、シリコーン油の特性を活かしたまま、容易にゲルを形成することができ、このゲルは安定性が高く、曳糸性もない。本発明のシリコーン油固化剤は、化粧料のほか、医薬品やクレヨン等の材料としても有用である。また、前記シリコーン油固化剤を含有する化粧料は、化粧料中のシリコーン油にチキソトロピックなレオロジー特性を付与できるため、安定性が向上し、また皮膚に塗布した後の残存性が良好で、持続性、使用感等に優れたものである。本発明の化粧料は、特に油性固形化粧料として好適であり、油性固形化粧料とした場合には、経時安定性が高く、配合したシリコーン油による液だれや油浮きが生じることがなく、また、皮膚上における延展性及び密着性に優っているので、化粧持ちやカバーパーなどの化粧性能が良好で、油のしみだし等も生じない。

#### 【0041】

【実施例】以下、実施例等により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

#### 【0042】実施例1

(第1段階) 窒素置換した1リットルのオールクレープ中に、乾燥シクロヘキサン400mL、テトラメチルエチレンジアミン3mL、n-ブチルリチウム(1.6mol/1)のシクロヘキサン溶液12.5mL(0.02mol)

を仕込み、反応系の温度を30℃に保持し、導入圧力2kg/cm<sup>2</sup>でエチレンガス8.2リットルを導入した。

【0043】(第2段階) 次に、予め1リットルのナスフラスコにオクタメチルシクロテトラシロキサン11.8g、乾燥シクロヘキサン10mL溶液を用意しておき、それを窒素気流下、前記反応系に滴下した。滴下終了後、30℃で1時間反応させたのち、反応混合物を2リットルのメタノールに投入した。1時間攪拌したのち、減圧濾過して生成した固体を集め、50℃のオーブンで真空下24時間乾燥し、白色ワックス状固体を得た。収量は12.0gであった。GPC分析(Waters社製の分析機器を使用;オルトジクロロベンゼン、135℃、ポリエチレン標準サンプルで較正)の結果、数平均分子量は610、分子量分布は1.03であった。また、<sup>1</sup>H-NMR分析(Bruker社製の分析機器を使用;200MHz、クロロホルム-d、50℃、標準はTMSを使用)の結果、-0.05ppm(シングレット)にシリル基に結合しているメチル基、0.4ppm(トリプレット)にシリル基に結合しているメチレン基、0.8ppm(トリプレット)に開始末端メチル基、1.2ppm付近に主鎖のメチレン基のシグナルが観察された。それぞれのシグナルの積分比から、末端シラノール基導入率が99%であることが分かった。また、シロキサンユニットの導入数はポリエチレン末端当たり1.4個であった。

【0044】(第3段階) 次に、コンデンサを取り付けた1リットルのセパラブルフラスコに、前記の末端シラノール基含有ポリエチレン12.0g、オクタメチルシクロテトラシロキサン8g及びトルエン100mLを入れ、トルエンが還流するまでオイルバス上で加熱した。すべての原料が均一に溶解したところで水酸化カリウム0.01gを加え、そのまま48時間還流を続けた。

【0045】(第4段階) その後、1Nアルコール性塩酸溶液0.18mLを加え、十分に攪拌した。水を加え、pHが7であることを確認し、生成した無機塩を水で抽出した。加熱したまま3度水洗し、コンデンサの代わりにディーンスターク管を取り付け、完全に脱水するまでトルエンを還流した。トルエンを留去し、脆いゴム状の白

色ワックスの生成物を得た。収量は96gであった。GPC分析(Waters社製の分析機器を使用;オルトジクロロベンゼン、135℃、ポリスチレン換算)の結果、重量平均分子量は18600、分子量分布は2.03であった。また、<sup>1</sup>H-NMR(Bruker社製の分析機器を使用;200MHz、クロロホルム-d、50℃、標準はTMSを使用)の結果、-0.05ppm(シングレット)にシリル基に結合しているメチル基、0.4ppm(トリプレット)にシリル基に結合しているメチレン基、0.8ppm(トリプレット)に開始末端メチル基、1.2ppm付近に主鎖のメチレン基のシグナルが観察された。それぞれのシグナルの積分比から、末端シラノール基導入率が99%であることが分かった。このようにして得られた両末端変性オルガノポリシロキサンを、シリコーン油固化剤とした。

#### 【0046】実施例2

第3段階におけるオクタメチルシクロテトラシロキサンの使用量を10gとしたほかは実施例1と同様にして、ワックス状の両末端変性オルガノポリシロキサンを得(収量21g、重量平均分子量2100、ポリエチレン部分とシロキサン部分の重量比は51:49)、これをシリコーン油固化剤とした。

#### 【0047】試験例1

実施例1及び2で得たシリコーン油固化剤のシリコーン油に対するゲル形成能を下記の方法により試験した。

(試験方法) 表1に示した各固化剤を3種のシリコーン油に10重量%となるように添加したのち、90℃まで加熱して、混合溶解した。次に、均一になるように十分にかく拌したのち、冷却し、その場合のゲルの状態を目視により下記基準にしたがって評価した。結果を表1に示す。

○: チキソトロピ一性のゲルを形成する。

△: ゲルは形成するが、チキソトロピ一性を示さない。

×: ゲルを形成しない。

#### 【0048】

#### 【表1】

	ジメチルポリシロキサン	オクタメチルシクロテトラシロキサン	デカメチルシクロベンタシロキサン
本発明固化剤(実施例1)	○	○	○
本発明固化剤(実施例2)	○	○	○
オルガノポリシロキサン重合物*	△	△	△
ジセチルリン酸アルミニウム	×	×	×

\*: 3次元架橋構造を有するオルガノポリシロキサン重合物(オルガノハイドロジエンシロキサンと脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサンの重合物)にシリコーンオイルを含浸させることによって製造した。

【0049】表1から明らかな通り、製造例1及び2の固化剤は、すべてチキソトロピー性の良好なゲルを形成した。

【0050】実施例3（油性固形ファンデーション）下記組成の油性固形ファンデーションを下記製法により製造した。

【0051】（表2）

（組成）	（重量%）
(1) ジメチルポリシロキサン	残量
(2) 実施例1の固化剤	10.0
(3) キャンデリラワックス	3.0
(4) 防腐剤	適量
(5) 酸化チタン	15.0
(6) ベンガラ	0.8
(7) 黄酸化鉄	2.5
(8) 黒酸化鉄	0.2

（表3）

（組成）	（重量%）
(1) 流動イソパラフィン	残量
(2) ジセチルリン酸アルミニウム	2.0
(3) キャンデリラワックス	3.0
(4) 酸化チタン（撥水処理したもの）	15.0
(5) ベンガラ（撥水処理したもの）	0.8
(6) 黄酸化鉄（撥水処理したもの）	2.5
(7) 黒酸化鉄（撥水処理したもの）	0.2
(8) マイカ（撥水処理したもの）	31.5
(9) 防腐剤	適量
(10) 香料	微量

【0056】比較例2（油性固形ファンデーション）

実施例1の製法と同様にして下記組成の油性固形ファン

（表4）

（組成）	（重量%）
(1) ジメチルポリシロキサン	残量
(2) ジセチルリン酸アルミニウム	2.0
(3) キャンデリラワックス	3.0
(4) 酸化チタン（撥水処理したもの）	15.0
(5) ベンガラ（撥水処理したもの）	0.8
(6) 黄酸化鉄（撥水処理したもの）	2.5
(7) 黒酸化鉄（撥水処理したもの）	0.2
(8) マイカ（撥水処理したもの）	31.5
(9) 防腐剤	適量
(10) 香料	微量

【0058】試験例2

上記実施例3、4及び比較例1、2の油性固形ファンデーションについて、下記の方法により、のび、化粧持ち及びカバーフィット、油のしみだし及び保形性を試験した。結果を表5に示す。

【0059】（のび、化粧持ち及びカバーフィット）20～50代の女性20名を被験者として実際にそれぞれの油性固形ファンデーションを使用してもらい、各項目につい

（9）マイカ 31.5

（10）香料 微量

【0052】（製法）成分（1）～（4）までを90℃に加熱し、混合溶解した。更に、成分（5）～（9）を加え、90℃に保持したまま均一になるように十分に攪拌混合した。この混合物に成分（10）を加え混合したのち、金皿に充填し、冷却することにより、油性固形ファンデーションを得た。

【0053】実施例4（油性固形ファンデーション）

10 成分（2）を実施例2で得た固化剤に変えたほかは実施例1と同様の組成、製法により、油性固形ファンデーションを得た。

【0054】比較例1（油性固形ファンデーション）実施例1の製法と同様にして下記組成の油性固形ファンデーションを得た。

【0055】

（組成）	（重量%）
(1) 流動イソパラフィン	残量
(2) ジセチルリン酸アルミニウム	2.0
(3) キャンデリラワックス	3.0
(4) 酸化チタン（撥水処理したもの）	15.0
(5) ベンガラ（撥水処理したもの）	0.8
(6) 黄酸化鉄（撥水処理したもの）	2.5
(7) 黒酸化鉄（撥水処理したもの）	0.2
(8) マイカ（撥水処理したもの）	31.5
(9) 防腐剤	適量
(10) 香料	微量

【0056】比較例2（油性固形ファンデーション）

【0057】

ての官能評価を5段階評価（非常に優れている、優れている、どちらともいえない、劣る、かなり劣る）し、次の基準で評価した。

○：非常に優れていると優れているが全被験者の60%以上の場合。

△：同様に40%以上60%未満の場合。

×：同様に40%未満の場合。

【0060】（油のしみだし及び保形性）各油性固形フ

アンデーションを、40℃、湿度70%の恒温恒湿室に1か月保存した場合の表面への油のしみだしを目視で観察し、次の基準で評価した。

○：油のしみだしが認められない。

×：油のしみだしが認められる。

また、保形性は、塗布用スポンジにて実際の使用時の様

に表面をこすった場合の保形性を目視により観察し、下記の基準により評価した。

○：保形性が優れている。

×：保形性が劣っている。

【0061】

【表2】

評価項目	実施例-3	実施例-4	比較例-1	比較例-2
のび	○	○	×	×
化粧持ち	○	○	×	×
カバーラ	○	○	△	×
油のしみだし	○	○	○	×
保形性	○	○	○	×

【0062】表5から明らかな通り、実施例3及び4のファンデーションは、すべての試験項目において優れていた。

【0063】実施例5（口紅）

下記組成の口紅を下記製法により製造した。

【0064】（表6）

（組成）	（重量%）
(1) ジメチルポリシロキサン	残量
(2) 実施例1の固化剤	15.0
(3) パラフィンワックス	8.0
(4) セレン	3.0
(5) 防腐剤	適量

（表7）

（組成）	（重量%）
(1) ジメチルポリシロキサン	残量
(2) 実施例2の固化剤	5.0
(3) パラフィンワックス	20.0
(4) 防腐剤	適量
(5) セリサイト	30.0
(6) 酸化チタン（撥水処理したもの）	15.0
(7) ベンガラ（撥水処理したもの）	2.0
(8) 黄酸化鉄（撥水処理したもの）	1.0
(9) 香料	微量

【0068】（製法）成分（1）～（4）までを90℃に加熱し、混合溶解した。更に、成分（5）～（8）を加え、約5分間混合したのち、仕上げ粉碎した。次に、40

プレス機で金皿にプレスして、頬紅を得た。

【0069】実施例5の口紅及び実施例6の頬紅について試験例2に準じて試験したところ、のび、化粧持ち及

（表8）

（組成）	（重量%）
(1) ジメチルポリシロキサン	5.0
(2) 実施例2の固化剤	1.0
(3) スクワラン	5.0
(4) パラフィンワックス	1.0
(5) ミツロウ	0.5

びカバーラが優れており、油のしみだし及び保形性も優れていた。

【0070】実施例7（乳液）

下記組成の乳液を下記製造法により製造した。

【0071】

(6) ソルビタンセスキオレイン酸エステル	0. 8
(7) ポリオキシエチレンオレイルエーテル (20 E. O. )	1. 2
(8) メチルパラベン	0. 2
(9) 1, 3-ブチレングリコール	5. 0
(10) グリセリン	4. 0
(11) エタノール	2. 0
(12) カルボキシビニルポリマー (1. 0% 水溶液)	20. 0
(13) 水酸化カリウム	0. 1
(14) 精製水	54. 2

【0072】(製法) 成分(14)に成分(8)～(11)を加えて加熱混合して水相部とした。また、成分(1)～(7)の親油性成分を混合した。この油相部を水相部に加えて予備乳化を行い、成分(12)を加えて均一に混和した後、成分(13)を加えて中和した。次

(表9)

(組成)	(重量%)
(1) ジメチルポリシロキサン	5. 0
(2) 実施例1の固化剤	1. 0
(3) スクワラン	5. 0
(4) ステアリン酸	2. 0
(5) ステアリルアルコール	7. 0
(6) 還元ラノリン	1. 0
(7) オクチルドデカノール	6. 0
(8) ポリオキシエチレンセチルエーテル (25 E. O. )	3. 0
(9) 親油性モノステアリン酸グリセリン	2. 0
(10) プロピルパラベン	0. 2
(11) グリセリン	3. 0
(12) プロピレングリコール	2. 0
(13) 1, 3-ブチレングリコール	1. 0
(14) 精製水	61. 8

【0075】(製法) 成分(14)に成分(10)～(13)を加えて加熱混合して水相部とした。また、他の油相成分を加熱混合した。この油相部を水相部に加えて予備乳化を行い、次いでホモジナイザーにより均一に

(表10)

(組成)	(重量%)
(1) ジメチルポリシロキサン	10. 0
(2) 実施例2の固化剤	1. 0
(3) ワセリン	3. 0
(4) デキストリン脂肪酸エステル	2. 0
(5) ポリジメチルシロキサン・メチル (ポリオキシアルキレン) シロキサン共重合体	7. 0
(6) メチルパラベン	0. 1
(7) グリセリン	10. 0
(8) 1, 3-ブチレングリコール	2. 0
(9) 精製水	64. 9

【0078】(製法) 成分(9)に成分(6)～(8)を加えて加熱混合して水相部とした。また、他の油相成分を加熱混合した。この油相部に水相部を加えて予備乳化を行い、次いでホモジナイザーにより均一に乳化した

10 いで、ホモジナイザーにより均一に乳化した後、室温まで冷却して、乳液を得た。

【0073】実施例8(クリーム)

下記組成のクリームを下記製造法により製造した。

【0074】

乳化した後、室温まで冷却して、クリームを得た。

【0076】実施例9(クリーム)

下記組成のクリームを下記製造法により製造した。

【0077】

後、室温まで冷却して、クリームを得た。

【0079】実施例7～9で得られた乳液又はクリームは、いずれも乳化安定性に優れ、皮膚に塗布した後の残存性が良好で持続性、使用感に優れたものであった。

## フロントページの続き

(51) Int.C1. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
A 6 1 K	7/031	A 6 1 K	7/031
C 0 8 G	77/442	C 0 8 G	77/442
(72) 発明者	中村 元一 和歌山県和歌山市木ノ本950-14	F ターム(参考)	4C083 AA082 AA122 AA162 AB032 AB232 AB242 AB432 AC022 AC072 AC102 AC122 AC182 AC242 AC422 AC442 AC482 AD092 AD151 AD152 AD161 AD162 AD242 AD512 BB23 BB24 BB41 BB48 CC01 CC05 CC12 CC13 DD11 DD21 DD22 DD28 DD30 DD31 DD41 EE01 EE03 EE06 EE07 FF01 4J035 BA02 GA01 GA02 GB01 GB10 LA03 LB14
(72) 発明者	伊藤 康志 和歌山県和歌山市西浜1450-235		